

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2025년 5월 22일 (22.05.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/105926 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)  
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/40 (2006.01)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/096555

(22) 국제출원일: 2024년 11월 14일 (14.11.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0159140 2023년 11월 16일 (16.11.2023) KR  
10-2024-0161062 2024년 11월 13일 (13.11.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (KR).

(72) 발명자: 윤현웅 (YUN, Hyunwoong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원) (KR). 조일영 (CHO, Il Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원) (KR). 김여진 (KIM, Yojin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원) (KR).

(74) 대리인: 최희경 (CHOI, Hee-Kyeong); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층 (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

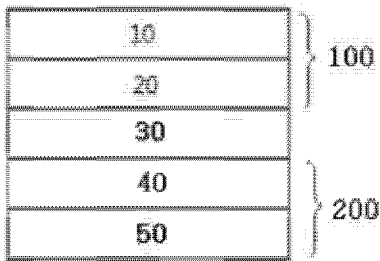
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery comprising: a positive electrode; a negative electrode; a separator between the positive electrode and the negative electrode; and an electrolyte, wherein the negative electrode comprises: a negative electrode current collector layer; and a negative electrode active material layer comprising a negative electrode active material layer composition and provided on one side or both sides of the negative electrode current collector layer, wherein the negative electrode active material layer composition comprises a carbon-based active material, comprises, based on 100 parts by weight of the carbon-based active material, 1 part by weight to 50 parts by weight of artificial graphite having an initial capacity of 330 mAh/g or more, and has an NP ratio of 110 or more.

(57) 요약서: 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 기재된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지로, 상기 음극은 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층 조성물을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며, NP ratio가 110 이상인 것을 특징으로 한다.



WO 2025/105926 A1

## 발명의 설명

### 발명의 명칭: 리튬 이차 전지

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2023년 11월 16일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2023-0159140호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또, 이 같은 고용량 리튬 이차 전지용 전극으로서, 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 고밀도 전극을 제조하기 위한 방법에 대해 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성된다. 음극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다.
- [7] 특히 최근 고 밀도 에너지 전지에 대한 수요에 따라, 음극 활물질로서, 흑연계 소재 대비 용량이 10배 이상 큰 Si/C나 SiO<sub>x</sub>와 같은 실리콘계 화합물을 함께 사용하여 용량을 늘리는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만, 고용량 소재인 실리콘계 화합물의 경우, 기존에 사용되는 흑연과 비교할 때, 용량이 큰 물질로 용량 특성 자체는 우수하나, 충전 과정에서 급격하게 부피가 팽창하여 도전 경로를 단절시켜 전지 특성을 저하되고, 이에 따라 초반부터 용량이 떨어진 다. 또한 실리콘계 음극은 충전 및 방전 사이클 반복시 음극의 깊이 방향으로 리튬 이온의 균일한 충전이 이루어지지 않고, 표면에서 반응이 진행되어 표면 퇴화가 가속화됨에 따라 전지 사이클 측면에서 성능 개선이 필요하다.
- [8] 이에, 실리콘계 화합물을 음극 활물질로서 사용할 때의 상기 문제점을 해소하기 위하여 구동 전위를 조절시키는 방안, 추가적으로 활물질층 상에 박막을 더 코팅하는 방법, 실리콘계 화합물의 입경을 조절하는 방법과 같은 부피 팽창 자체를 억제시키는 방안 혹은 도전 경로가 단절되는 것을 방지하기 위한 실리콘계 화합물의 부피팽창을 잡아줄 바인더의 개발 등 다양한 방안 등이 논의되고 있다. 또한 실리콘계 활물질층을 전리튬화 하는 방법을 통하여 초기 충전 및 방전시 사

용되는 실리콘계 활물질 사용 비율을 제한하고, reservoir 역할을 부여하여, 실리콘계 음극의 수명 특성을 보완하는 연구 또한 진행되고 있다.

- [9] 하지만 상기 방안들의 경우, 되려 전지의 성능을 저하시킬 수 있으므로, 적용에 한계가 있어, 여전히 실리콘계 화합물의 함량이 높은 음극 전지 제조의 상용화에는 한계가 있다.
- [10] 이에 인조 흑연을 음극으로 사용하는 경우 용량은 실리콘계 음극보다는 떨어지나, 셀 특성이 우수하다는 것이 최근 연구를 통해 확인되면서 천연 흑연 사용을 줄이면서 인조 흑연 사용량을 증량해가고 있었다. 하지만 비용 관점에서 인조 흑연이 코크스를 소성 및 흑연화해야 하기 때문에 가공비가 천연 흑연보다 비싸다는 단점이 있었다.
- [11] 따라서, 비용 측면에서 절감할 수 있으며, 기존의 전지와 동등 또는 우수한 성능을 내는 리튬 이차 전지에 대한 개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

[12] <선행기술문헌>

[13] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 제2009-080971호

### 발명의 내용

#### 기술적 과제

- [14] 본 출원은 탄소계 활물질을 음극에 사용하면서도, 비용 측면에서 인조 흑연의 사용량을 줄임과 동시에, 인조 흑연을 감량하여도 기존과 동일 또는 우수한 정도의 셀 특성을 구현할 수 있는 셀을 연구를 통하여 알게 되었다.
- [15] 이에 따라, 본 출원은 음극에 특정 조성의 활물질을 사용함과 동시에 NP ratio를 조절한 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

#### 과제 해결 수단

- [16] 본 명세서의 일 실시상태는 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 기재된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로, 상기 음극은 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층 조성물을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며, NP Ratio가 110 이상인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

#### 발명의 효과

- [17] 종래에는 인조 흑연의 셀 특성이 우수하다는 것이 확인되면서, 천연 흑연 사용량을 줄여가며 인조 흑연 사용량을 증량하고 있었으나, 이는 비용 및 대량 생산 측면에서 가공비가 많이 들어 비싸다는 문제가 있었다.
- [18] 이에 따라 본 출원은 비용 및 대량 생산의 문제를 해결하기 위해 인조 흑연의 사용량을 줄임과 동시에 천연 흑연을 증량하여 셀 설계를 하였고, 이에 따른 문제를 NP Ratio를 조절하여 해결하였다.

- [19] 즉, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지의 경우 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며, NP Ratio가 110 이상으로 조절함에 따라, 잔여 음극을 많이 가져갈수 있어, 상기와 같은 범위로 인조 흑연을 사용하여도 셀 퇴화가 가속화되지 않고, 이에 따라 수명 특성을 확보할 수 있는 특징을 갖게 된다.

### 도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지의 적층 구조를 나타낸 도이다.
- [21] <부호의 설명>
- [22] 10: 음극 집전체층
- [23] 20: 음극 활물질층
- [24] 30: 분리막
- [25] 40: 양극 활물질층
- [26] 50: 양극 집전체층
- [27] 100: 음극
- [28] 200: 양극

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 본 발명을 설명하기에 앞서, 우선 몇몇 용어를 정의한다.
- [30] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [31] 본 명세서에 있어서, 'p 내지 q'는 'p 이상 q 이하'의 범위를 의미한다.
- [32] 본 명세서에 있어서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출된 것이다. 즉 본 출원에 있어서 BET 비표면적은 상기 측정 방법으로 측정된 비표면적을 의미할 수 있다.
- [33] 본 명세서에 있어서, "Dn"은 입경 분포를 의미하며, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 n% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D50은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경(평균 입경, 중심 입경)이며, D90은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D10은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다. 한편, 입경 분포는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입경 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입경 분포를 산출한다.
- [34] 본 명세서에 있어서, 중합체가 어떤 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 의미는 그 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 반복 단위로 포함되는 것

- 을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 중합체가 단량체를 포함한다고 할 때, 이는 중합체가 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 것과 동일하게 해석되는 것이다.
- [35] 본 명세서에 있어서, '중합체'라 함은 '단독 중합체'라고 명시되지 않는 한 공중합체를 포함한 광의의 의미로 사용된 것으로 이해한다.
- [36] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 분자량 측정용으로 시판되고 있는 다양한 중합도의 단분산 폴리스티렌 중합체(표준 시료)를 표준물질로 하고, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량이다. 본 명세서에 있어서, 분자량이란 특별한 기제가 없는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [37] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 이하의 설명에 한정되지 않는다.
- [38] 본 명세서의 일 실시상태는 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 기재된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로, 상기 음극은 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층 조성물을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며, NP Ratio가 110 이상인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [39] 본 출원에 따른 리튬 이차 전지의 경우 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며, NP Ratio가 110 이상으로 조절함에 따라, 잔여 음극을 많이 가져갈 수 있어, 상기 와 같은 범위로 인조 흑연을 사용하여도 셀 퇴화가 가속화되지 않고, 이에 따라 수명 특성을 확보할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [40] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지의 적층 구조를 나타낸 도이다. 구체적으로, 음극 집전체층(10)의 일면에 음극 활물질층(20)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극(100)을 확인할 수 있으며, 양극 집전체층(50)의 일면에 양극 활물질층(40)을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극(200)을 확인할 수 있으며, 상기 리튬 이차 전지용 음극(100)과 리튬 이차 전지용 양극(200)이 분리막(30)을 사이에 두고 적층되는 구조로 형성됨을 나타낸다.
- [41] 이하에서는 본 발명의 리튬 이차 전지에 대하여 보다 자세하게 설명한다.
- [42] 본 출원에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층 조성물을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [43] 본 출원에 있어서, 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함할 수 있다.

- [44] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질을 포함하고, 상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하, 구체적으로 10 중량부 이상 50 중량부 이하, 더욱 구체적으로 30 중량부 이상 50 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [45] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소계 활물질은 그 대표적인 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 또는 활성탄 등이 대표적이며, 리튬 이차전지용 탄소재에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체적으로 구형 또는 점형의 형태로 가공하여 사용될 수 있다.
- [46] 본 출원은 후술의 NP Ratio가 110 이상으로 조절함에 따라, 잔여 음극을 많이 가져갈 수 있어, 상기와 같은 범위로 인조 흑연을 사용하여도 셀 퇴화가 가속화되지 않고, 이에 따라 수명 특성을 확보할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [47] 본 출원에 있어서, 상기 인조 흑연은 초기 용량이 330mAh/g 이상일 수 있다.
- [48] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 인조 흑연은 초기 용량이 330mAh/g 이상, 바람직하게는 335mAh/g 이상일 수 있으며, 450mAh/g 이하, 바람직하게는 400mAh/g 이하일 수 있다.
- [49] 본 출원에 따른 인조 흑연은 초기 용량이 상기 범위를 갖는 것으로, 인조 흑연의 한 종류인 메조 카본과 같은 종류와는 달리 초기 용량이 높게 설정된 물질에 해당한다. 이 경우 일반 인조 흑연을 적용할 때 보다 용량 특성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [50] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소계 활물질은 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연 및 천연 흑연을 포함하고, 상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 상기 인조 흑연 : 상기 천연 흑연의 중량비는 1:99 내지 50:50 인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [51] 즉, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지의 경우 음극 활물질로 탄소계 활물질을 사용함과 동시에 상기와 같이 특정 초기 용량을 만족하는 인조 흑연과 천연 흑연을 상기 비율로 블렌딩하여 사용한 것을 특징으로 한다. 구체적으로 인조 흑연을 100% 사용하는 것이 저항 특성 및 수명 특성상 우수하나, 이와 같은 인조 흑연은 비용 및 가공에 시간이 많이 들어 대량 생산에 적합하지 않은 특징을 갖는다. 이에 따라 본 출원은 상기 비율로 천연 흑연을 블렌딩하여 사용하며, 이에 따른 성능의 저하를 NP Ratio를 조절하여 해결하였다는 것이 본 발명의 주된 목적에 해당한다.
- [52] 본 출원에 있어서, 상기 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연 및 상기 천연 흑연은 결정질 카본(Graphite)일 수 있다.
- [53] 탄소계 활물질은 결정질 카본(Graphite)과 비정질 카본으로 나눌 수 있으며, 비정질 카본은 다시 하드 카본과 소프트 카본으로 나눌 수 있다. 본 출원에 따른 인조 흑연 및 상기 천연 흑연은 결정질 카본(Graphite)을 사용하는 것을 주된 특징으로 한다.

- [54] 본 출원에 따른 탄소계 활물질의 경우 소프트 카본 또는 하드 카본에 비하여 고용량의 음극재이며, 초기 효율이 우수하며, 또한 사이클 특성도 우수한 특징을 갖게 된다.
- [55] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 리튬과 합금이 가능한 금속계 활물질, 리튬티타늄산화물 및 리튬 함유 질화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [56] 특히, 본 출원은 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 상기 실리콘계 활물질은 50 중량부 이하로 포함할 수 있다.
- [57] 본 출원은 상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하고, 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 상기 실리콘계 활물질은 30 중량부 이하, 바람직하게는 20 중량부 이하를 포함할 수 있으며, 1 중량부 이상 10 중량부 이상을 포함할 수 있다.
- [58] 본 출원은 탄소계 활물질에 인조 흑연의 함량을 감소한 것으로, 저항 특성, 및 수명 특성이 떨어지는 문제가 일부 발생하게 된다. 이에 따라 상기와 같이 음극 활물질층 조성물에 탄소계 활물질과 실리콘계 활물질 또는 리튬티타늄산화물을 혼합하여 사용하는 경우 전술한 문제를 해결할 수 있다.
- [59] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ),  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SiC}$ , 및  $\text{Si}$  합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [60] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SiC}$ , 및  $\text{Si}$  합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 1 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [61] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SiC}$ , 및  $\text{Si}$  합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 1 중량부 이상, 30 중량부 이상 포함할 수 있으며, 99 중량부 이하 포함할 수 있다.
- [62] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )를 포함할 수 있다.
- [63] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )로 이루어질 수 있다.
- [64] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층 조성물은 음극 도전재; 및 음극 바인더를 포함할 수 있다.
- [65] 종래에는 음극 활물질로서 흑연계 화합물만을 사용하는 것이 일반적이었으나, 최근에는 고용량 전지에 대한 수요가 높아짐에 따라, 용량을 높이기 위하여 실리콘계 활물질을 혼합하여 사용하려는 시도가 늘어나고 있다. 다만, 흑연계 활물질 또는 실리콘계 활물질의 경우, 충/방전 과정에서 부피가 급격하게 팽창하여, 음극 활물질 층 내에 형성된 도전 경로를 훼손시키는 문제가 일부 발생될 수 있다.

- [66] 따라서, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 점형 도전재, 면형 도전재 및 선형 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [67] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 음극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 점형 또는 구형 형태의 도전재를 의미한다. 구체적으로 상기 점형 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 플루오로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있으며, 바람직하게는 높은 도전성을 구현하며, 분산성이 우수하다는 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [68] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 BET 비표면적이  $40\text{m}^2/\text{g}$  이상  $70\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있으며, 바람직하게는  $45\text{m}^2/\text{g}$  이상  $65\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $50\text{m}^2/\text{g}$  이상  $60\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.
- [69] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 작용기 함량(Volatile matter)이 0.01% 이상 1% 이하, 바람직하게는 0.01% 이상 0.3% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01% 이상 0.1% 이하를 만족할 수 있다.
- [70] 특히 점형 도전재의 작용기 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 점형 도전재의 표면에 존재하는 관능기가 존재하여, 물을 용매로 하는 경우에 있어서 상기 용매 내에 점형 도전재가 원활하게 분산될 수 있다. 특히, 본 발명에서는 특정 실리콘계 활물질을 사용함에 따라 상기 점형 도전재의 작용기 함량을 낮출 수 있는데, 이에 따라 분산성 개선에 탁월한 효과를 갖는다.
- [71] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 실리콘계 활물질과 함께, 상기 범위의 작용기 함량을 가지는 점형 도전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 것으로, 상기 작용기 함량의 조절은 점형 도전재를 열처리의 정도에 따라 조절할 수 있다.
- [72] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재의 입경은 10nm 내지 100nm일 수 있으며, 바람직하게는 20nm 내지 90nm, 더욱 바람직하게는 20nm 내지 60nm일 수 있다.
- [73] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 면형 도전재를 포함할 수 있다.
- [74] 상기 면형 도전재는 음극 내에서 실리콘 입자들 간의 면 접촉을 증가시켜 도전성을 개선하고, 동시에 부피 팽창에 따른 도전성 경로의 단절을 억제하는 역할을 할 수 있다. 상기 면형 도전재는 판상형 도전재 또는 벌크(bulk)형 도전재로 표현될 수 있다.
- [75] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 판상형 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및 흑연 플레이크로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 판상형 흑연일 수 있다.
- [76] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재의 평균 입경(D50)은  $2\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $6\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로  $3.5\mu\text{m}$

내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 입자 크기에 기하여, 음극 슬러리의 지나친 점도 상승을 야기하지 않으면서도 분산이 용이하다. 따라서, 동일한 장비와 시간을 사용하여 분산시킬 때 분산 효과가 뛰어나다.

- [77] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 D10이  $0.5\mu\text{m}$  이상  $2.0\mu\text{m}$  이하이고, D50이  $2.5\mu\text{m}$  이상  $3.5\mu\text{m}$  이하이며, D90이  $6.5\mu\text{m}$  이상  $15.0\mu\text{m}$  이하인 것인 음극 조성물을 제공한다.
- [78] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 높은 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 사용할 수 있다.
- [79] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재로 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 제한없이 사용할 수 있으나, 특히 본 출원에 따른 면형 도전재는 분산 영향을 전극 성능에서 어느 정도 영향을 받을 수 있어, 분산에 문제가 발생하지 않는 저비표면적 면형 도전재를 사용하는 것이 특히 바람직할 수 있다.
- [80] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이  $0.25\text{m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다.
- [81] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $500\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있으며, 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $250\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.
- [82] 본 출원에 따른 면형 도전재는 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 사용할 수 있다.
- [83] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 고비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이  $50\text{m}^2/\text{g}$  이상  $500\text{m}^2/\text{g}$  이하, 바람직하게는  $80\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $100\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [84] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 저비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $40\text{m}^2/\text{g}$  이하, 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $30\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $25\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [85] 그 외 도전재로는 탄소나노튜브 등의 선형 도전재가 있을 수 있다. 탄소나노튜브는 번들형 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 복수의 탄소나노튜브 단위체들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 여기서 '번들형(bundle type)'이란, 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소나노튜브 단위체가 탄소나노튜브 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며,  $\text{sp}^2$  결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브에 비해 음극 제조 시 균일하게 분산

될 수 있으며, 음극 내 도전성 네트워크를 원활하게 형성하여, 음극의 도전성이 개선될 수 있다.

- [86] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 0.1 중량부 이상 40 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [87] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 0.1 중량부 이상 40 중량부 이하, 바람직하게는 0.2 중량부 이상 30 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 중량부 이상 25 중량부 이하, 가장 바람직하게는 0.4 중량부 이상 10 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [88] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 면형 도전재; 또는 선형 도전재를 포함할 수 있다.
- [89] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 면형 도전재; 및 선형 도전재를 포함할 수 있다.
- [90] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 점형 도전재; 및 선형 도전재를 포함할 수 있다.
- [91] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 점형 도전재를 포함할 수 있다.
- [92] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 상기 면형 도전재를 80 중량부 이상 99.9 중량부 이하; 및 상기 선형 도전재 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [93] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 상기 면형 도전재를 80 중량부 이상 99.9 중량부 이하, 바람직하게는 85 중량부 이상 내지 99.9 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 95 중량부 이상 내지 98 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [94] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 상기 선형 도전재를 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하, 바람직하게는 0.1 중량부 이상 15 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.2 중량부 이상 5 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [95] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 상기 점형 도전재를 80 중량부 이상 99.9 중량부 이하; 및 상기 선형 도전재 0.1 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [96] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재가 면형 도전재 및 선형 도전재; 또는 점형 도전재 및 선형 도전재;를 포함하며 각각 상기 조성 및 비율을 만족함에 따라, 기존 리튬 이차 전지의 수명 특성에는 큰 영향을 미치지 않으며, 특히 면형 도전재 및 선형 도전재를 포함하는 경우 충전 및 방전이 가능한 포인트가 많아져 높은 C-rate에서 출력 특성이 우수하고 고온 가스 발생량이 줄어드는 특징을 갖게 된다.
- [97] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 선형 도전재로 이루어질 수 있다.

- [98] 특히, 선형 도전재를 단독으로 사용하는 경우, 탄소계 또는 실리콘계 음극의 문제점인 전극 tortuosity를 단순화할 수 있어, 전극 구조를 개선할 수 있고, 이에 따라 전극 내 리튬 이온의 이동 저항을 감소할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [99] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재가 선형 도전재를 단독으로 포함하는 경우 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 0.1 중량부 이상 5 중량부 이하, 바람직하게는 0.2 중량부 이상 3 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.4 중량부 이상 1 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [100] 본 출원에 따른 음극 도전재는 양극에 적용되는 양극 도전재와는 전혀 별개의 구성을 갖는다. 즉 본 출원에 따른 음극 도전재의 경우 충전 및 방전에 의해서 전극의 부피 팽창이 매우 큰 실리콘계 활물질들 사이의 접점을 잡아주는 역할을 하는 것으로, 양극 도전재는 압연될 때 완충 역할의 버퍼 역할을 하면서 일부 도전성을 부여하는 역할로, 본원 발명의 음극 도전재와는 그 구성 및 역할이 전혀 상이하다.
- [101] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전술한 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 일반적으로 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질과 상이한 구조 및 역할을 갖는다. 구체적으로, 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질은 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있으며, 리튬 이온의 저장 및 방출을 용이하게 하기 위하여 구형 또는 점형의 형태로 가공하여 사용하는 물질을 의미한다.
- [102] 반면, 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 면 또는 판상의 형태를 갖는 물질로, 판상형 흑연으로 표현될 수 있다. 즉, 음극 활물질층 내에서 도전성 경로를 유지하기 위하여 포함되는 물질로 리튬의 저장 및 방출의 역할이 아닌 음극 활물질층 내부에서 면형태로 도전성 경로를 확보하기 위한 물질을 의미한다.
- [103] 즉, 본 출원에 있어서, 판상형 흑연이 도전재로 사용되었다는 것은 면형 또는 판상형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할이 아닌 도전성 경로를 확보하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다. 이 때, 함께 포함되는 음극 활물질은 리튬 저장 및 방출에 대한 용량 특성이 높으며, 양극으로부터 전달되는 모든 리튬 이온을 저장 및 방출할 수 있는 역할을 하게 된다.
- [104] 반면, 본 출원에 있어서, 탄소계 활물질이 활물질로 사용되었다는 것은 점형 또는 구형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할을 하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다.
- [105] 즉, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 탄소계 활물질인 인조 흑연 또는 천연 흑연은 점형 형태로, BET 비표면적이  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $4.5\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다. 또한 면형 도전재인 판상형 흑연은 면 형태로 BET 비표면적이  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다.
- [106] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타

크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.

- [107] 본 출원의 일 실시상태에 따른 음극 바인더는 실리콘계 활물질의 부피 팽창 및 완화에 있어, 음극 구조의 뒤틀림, 구조 변형을 방지하기 위해 활물질 및 도전재를 잡아주는 역할을 하는 것으로, 상기 역할을 만족하면 일반적인 바인더 모두를 적용할 수 있으며, 구체적으로 수계 바인더를 사용할 수 있고 더욱 구체적으로는 PAM계 바인더를 사용할 수 있다.
- [108] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 30 중량부 이하, 바람직하게는 25 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 20 중량부 이하일 수 있으며, 5 중량부 이상, 10 중량부 이상일 수 있다.
- [109] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체층의 두께는  $1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이며, 상기 음극 활물질층의 두께는  $5\mu\text{m}$  이상  $500\mu\text{m}$  이하인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [110] 상기 음극 집전체층은 일반적으로  $1\mu\text{m}$  내지  $100\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체층은, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [111] 다만, 두께는 사용되는 음극의 종류 및 용도에 따라 다양하게 변형할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.
- [112] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층의 공극률은 10% 이상 60% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [113] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층의 공극률은 10% 이상 60% 이하, 바람직하게는 20% 이상 50% 이하, 더욱 바람직하게는 30% 이상 45% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [114] 상기 공극률은 음극 활물질층에 포함되는 활물질; 도전재; 및 바인더의 조성 및 함량에 따라 변동되는 것으로, 이에 따라 전극에 있어 전기 전도도 및 저항이 적절한 범위를 갖는 것을 특징으로 한다.

- [115] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체층; 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 양극 활물질층 조성물을 포함하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층 조성물은 양극 활물질을 포함한다.
- [116] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체층은 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체층은 통상적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [117] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물;  $\text{LiFe}_3\text{O}_4$  등의 리튬 철 산화물; 화학식  $\text{Li}_{1+c_1}\text{Mn}_{2-c_1}\text{O}_4$  ( $0 \leq c_1 \leq 0.33$ ),  $\text{LiMnO}_3$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ );  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  등의 바나듐 산화물; 화학식  $\text{LiNi}_{1-c_2}\text{M}_{c_2}\text{O}_2$  (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고,  $0.01 \leq c_2 \leq 0.3$ 를 만족한다) 으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식  $\text{LiMn}_{2-c_3}\text{M}_{c_3}\text{O}_2$  (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고,  $0.01 \leq c_3 \leq 0.1$ 를 만족한다) 또는  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.
- [118] 본 출원에 있어서, 상기 양극 활물질은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ );  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ );  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ ; 및  $\text{LiM}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$  (M: Transition metal,  $x+y=1$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [119] 본 출원에 있어서, 상기 양극 활물질층 조성물은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ); 또는  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ )를 포함하며, 상기 z는 0.5 이상이고, 상기 c는 0.4 이상인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [120] 즉, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지는 Mn-rich한 양극 활물질을 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [121] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전제 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.
- [122] 이때, 상기 양극 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면

특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [123] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [124] 본 출원에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 NP Ratio가 110 이상일 수 있다.
- [125] 또 다른 일 실시상태에 있어서, NP Ratio가 110 이상 200 이하, 113 이상 150 이하, 115 이상 140이하일 수 있다.
- [126] 상기와 같은 범위로 NP를 조절함에 따라, 인조 흑연의 양을 감량하고 천연 흑연의 양을 증량하여도 기존과 동등 또는 우수한 셀 특성을 발현할 수 있다. 즉 NP를 상기 범위로 조절하여 설계하는 경우 잔여 음극을 많이 가져갈 수 있어, 인조 흑연을 줄이고 천연 흑연을 증량하여도 셀 퇴화가 가속화되는 것을 방지할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [127] 일반적으로, NP ratio는 하기 식 A를 만족할 수 있다.
- [128] [식 A]
- [129]  $N/P \text{ ratio} = \text{음극의 단위 면적당 방전 용량} / \text{양극의 단위 면적당 방전 용량} \times 100$
- [130] 본 발명에 있어서, 상기 “단위 면적당 방전 용량”은 음극 또는 양극의 첫 번째 사이클에서의 단위 면적당 방전 용량을 의미한다.
- [131] 상기 음극의 단위 면적당 방전 용량은 다음과 같은 방법에 의해 얻어질 수 있다. 구체적으로, 음극 활물질을 포함하는 음극 샘플과 상기 음극 샘플에 대항하는 대극(예를 들면 리튬 금속 전극)으로 하프-셀(half-cell)을 제조한다. 상기 하프-셀을 충전 및 방전하여 측정된 방전 용량을 음극 활물질의 무게로 나누어 “음극 활물질의 단위 무게당 음극 샘플의 방전 용량”을 구한다. 상기 하프-셀에서 사용된 음극 활물질과 동일한 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극으로 이차전지를 제조한다. 상기 “음극 활물질의 단위 무게당 음극 샘플의 방전 용량”에 상기 이차전지에 포함된 음극 활물질의 무게를 곱하고, 이를 상기 이차전지에 포함된 음극의 면적으로 나누어 상기 음극의 단위 면적당 방전 용량을 얻을 수 있다.

- [132] 상기 양극의 단위 면적당 방전 용량은 다음과 같은 방법에 의해 얻어질 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질을 포함하는 양극 샘플과 상기 음극 샘플에 대항하는 대극(예를 들면 리튬 금속 전극)으로 하프-셀(half-cell)을 제조한다. 상기 하프-셀을 충전 및 방전하여 측정된 방전 용량을 양극 활물질의 무게로 나누어 “양극 활물질의 단위 무게당 양극 샘플의 방전 용량”을 구한다. 상기 하프-셀에서 사용된 양극 활물질과 동일한 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극으로 이차전지를 제조한다. 상기 “양극 활물질의 단위 무게당 양극 샘플의 방전 용량”에 상기 이차전지에 포함된 양극 활물질의 무게를 곱하고, 이를 상기 이차전지에 포함된 양극의 면적으로 나누어 상기 양극의 단위 면적당 방전 용량을 얻을 수 있다.
- [133] 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [134] 상기 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [135] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [136] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [137] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이

트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

- [138] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [139] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.
- [140] 본 발명의 일 실시상태는 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [141] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.
- [142] <제조예>
- [143] <이차전지의 제조>
- [144] <실시예>
- [145] 탄소계 활물질(인조흑연(D50=18 $\mu$ m): 천연흑연(D50=18 $\mu$ m)=50:50, Carbon black 및 바인더로서 SBR, 증점제로서 CMC를 95.7:1:2.3:1의 중량비로 음극 슬러리 형성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다 (고형분 농도 50중량%).
- [146] 믹싱 방법으로는 Carbon black, 바인더와 물을 homo 믹서를 이용하여 2500rpm, 30min 분산시켜 준 후 활물질(인조흑연, 천연흑연)을 첨가한 후 2500rpm, 30min 을 분산시켜 슬러리를 제작하였다.

- [147] 음극 집전체로서 구리 집전체(두께:  $15\mu\text{m}$ )의 양면에 상기 음극 슬러리를  $5.48\text{mAh/cm}^2$  로딩양으로 코팅하고,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조, 압연(roll press)하여 음극 활물질층을 형성하였다. (음극 공극률 35%)
- [148] 양극 활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (평균 입경(D50):  $15\mu\text{m}$ ), 도전재로서 카본블랙 (제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 95:2.5:2.5의 중량비로 양극 슬러리 형성용 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 63중량%).
- [149] 양극 집전체로서 알루미늄 집전체(두께:  $15\mu\text{m}$ )의 양면에 상기 양극 슬러리를  $4.0\text{mAh/cm}^2$ 의 로딩량으로 코팅하고,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조, 압연(roll press)하여 양극 활물질층을 형성하여, 양극을 제조하였다 (양극의 공극률 25%).
- [150] 상기 양극과 상기 실시예의 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하고 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. (4.2V~2V기준, NP ratio 137)
- [151] <비교예>
- [152] 탄소계 활물질(인조흑연(D50= $18\mu\text{m}$ ): 천연흑연(D50= $18\mu\text{m}$ )=80:20, Carbon black 및 바인더로서 SBR, 증점제로서 CMC를 95.7:1:2.3:1의 중량비로 음극 슬러리 형성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다 (고형분 농도 50중량%).
- [153] 믹싱 방법으로는 Carbon black, 바인더와 물을 homo 믹서를 이용하여 2500rpm, 30min 분산시켜 준 후 활물질(인조흑연, 천연흑연)을 첨가한 후 2500rpm, 30min을 분산시켜 슬러리를 제작하였다.
- [154] 음극 집전체로서 구리 집전체(두께:  $15\mu\text{m}$ )의 양면에 상기 음극 슬러리를  $5.48\text{mAh/cm}^2$  로딩양으로 코팅하고,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조, 압연(roll press)하여 음극 활물질층을 형성하였다. (음극 공극률 35%)
- [155] 양극 활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (평균 입경(D50):  $15\mu\text{m}$ ), 도전재로서 카본블랙 (제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 95:2.5:2.5의 중량비로 양극 슬러리 형성용 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 63중량%).
- [156] 양극 집전체로서 알루미늄 집전체(두께:  $15\mu\text{m}$ )의 양면에 상기 양극 슬러리를  $4.0\text{mAh/cm}^2$ 의 로딩량으로 코팅하고,  $130^\circ\text{C}$ 의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조, 압연(roll press)하여 양극 활물질층을 형성하여, 양극을 제조하였다 (양극의 공극률 25%).
- [157] 상기 양극과 상기 비교예의 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하고 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. (4.2V~2V기준, NP ratio 137)
- [158] [표1]

	인조흑연:천연흑연: 추가 활물질	천연흑연 초기 용량 (mAh/g)	인조흑연 초기 용량 (mAh/g)	음극 로딩양( mAh/cm <sup>2</sup> )	NP Ratio (4.2V~2V기 준)
실시 예	50:50:0	364	350	5.48	137
비교 예	80:20:0	364	350	5.48	137

[159] **실험예 1: 수명 특성 평가**

[160] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 음극을 포함하는 이차전지에 대해 전기화학 충방전기를 이용하여 셀 3개씩 수명 평가를 진행하였고 용량 유지율을 평가하였다. 이차전지를 4.2-2.0V 1C/0.5C로 In-situ 사이클(cycle) 테스트를 진행하였고, 테스트시 50사이클(cycle) 마다 0.33C/0.33C 충/방전(4.2-2.0V)하여 용량 유지율을 측정하였다. 하기 표 2에서는 RPT용량 유지율이 아닌 In-situ 용량 유지율을 표기하였다.

[161] 용량 유지율(%) = {(N번째 사이클에서의 방전 용량)/(첫 번째 사이클에서의 방전 용량)} X 100

[162] **실험예 2: 저항 증가율 측정 평가**

[163] 상기 실험예 1에서 테스트시 50사이클(cycle) 마다 0.33C/0.33C 충/방전 (4.2-2.0V)하여 용량 유지율을 측정한 후, SOC50에서 2.5C pulse로 방전하여 저항을 측정하여 저항 증가율을 비교 분석하였다.

[164] 또한, 상기 수명 특성 평가 및 상기 저항 증가율 측정 평가에 대하여, 각각 100cycle, 200cycle 및 400cycle에서의 데이터를 계산하였으며 그 결과는 하기 표 2와 같았다.

[165] 하기 표 2에서 상기 실시예의 이차전지에 대하여 각각 3개씩 수명 평가를 진행하여 실시예 1 내지 3으로 표기하였으며, 상기 비교예의 이차전지에 대하여 각각 3개씩 수명 평가를 진행하여 비교예 1 내지 3으로 표기하였고, 실시예 1 내지 3의 평균과 표준 편차 값 및 비교예 1 내지 3의 평균과 표준 편차 값을 각각 기입하였다.

[166] [표2]

	1 <sup>st</sup> 0.33C 방전 용량 (mAh)	100 <sup>th</sup> 용량 유지율(%)	200 <sup>th</sup> 용량 유지율(%)	400 <sup>th</sup> 용량 유지율(%)	2.5C 충전 30초 저항 (R <sub>30sec</sub> , oh m)	2.5C 방전 30초 저항 (R <sub>30sec</sub> , oh m)
실시예 1	88.9	93.3	88.3	80.8	1.12	1.21
실시예 2	89.1	91.6	87.5	79.7	1.14	1.26
실시예 3	89.7	91	86.3	77.4	1.15	1.3

평균	89.2	92.0	87.4	79.3	1.1	1.3
표준편차	0.42	1.19	1.01	1.73	0.02	0.05
비교예 1	87.7	91.6	86.4	80.1	1.22	1.28
비교예 2	88.7	92.7	88.5	78.6	1.14	1.33
비교예 3	89.2	88	84.1	75.1	1.19	1.46
평균	88.5	90.8	86.3	77.9	1.2	1.4
표준편차	0.76	2.46	2.20	2.57	0.04	0.09

[167] 상기 표 1 및 표 2에서 확인할 수 있듯, 본 출원 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 경우 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며, NP Ratio가 110 이상으로 조절함에 따라, 잔여 음극을 많이 가져갈 수 있어, 상기와 같은 범위로 인조 흑연을 사용하여도 셀 퇴화가 가속화되지 않고, 이에 따라 수명 특성 및 저항 특성이 동등하거나 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[168] 추가로 인조흑연을 본 출원의 범위를 초과하여 사용하는 비교예의 경우 취급이 용이하지 않아서 전극 제작이 어려웠고 결과적으로 전기화학적 성능 수치의 표준편차가 실시예 대비 큰 것을 확인할 수 있었다. 즉 이는 비교예의 전지의 경우 대량 생산에 적합하지 않으며 공정성이 좋지 않음을 알 수 있었다. 따라서 NP Ratio가 110 이상인 경우에는 취급이 용이한 천연 흑연을 포함함과 동시에 본 출원에 따른 인조 흑연의 특정 중량을 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 양극; 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 기재된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로,  
상기 음극은 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층 조성물을 포함하는 음극 활물질층을 포함하며,  
상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질을 포함하고,  
상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연을 1 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하며,  
NP Ratio가 110 이상인 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 탄소계 활물질은 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연 및 천연 흑연을 포함하고,  
상기 탄소계 활물질 100 중량부 기준 상기 인조 흑연 : 상기 천연 흑연의 중량비는 1:99 내지 50:50 인 리튬 이차 전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 리튬과 합금이 가능한 금속계 활물질, 리튬티타늄산화물 및 리튬 함유 질화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
NP Ratio가 110 이상 200 이하인 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,  
상기 음극 활물질층 조성물은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하고,  
상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 상기 실리콘계 활물질은 50 중량부 이하로 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 6] 청구항 2에 있어서,  
상기 초기 용량이 330mAh/g 이상인 인조 흑연 및 상기 천연 흑연은 결정질 카본인 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,  
상기 양극은 양극 집전체층; 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 양극 활물질층 조성물을 포함하는 양극 활물질층을 포함하고,  
상기 양극 활물질층 조성물은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ );  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ );  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ;  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ ; 및  $\text{LiM}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$  (M: Transition metal,  $x+y=1$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,

상기 양극 활물질층 조성물은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $x+y+z=1$ ); 또는  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$  ( $a+b+c+d=1$ )를 포함하며,

상기  $z$ 는 0.5 이상이고,

상기  $c$ 는 0.4 이상인 것인 리튬 이차 전지.

[청구항 9]

청구항 1에 있어서,

상기 음극 집전체층의 두께는  $1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이며,

상기 음극 활물질층의 두께는  $5\mu\text{m}$  이상  $500\mu\text{m}$  이하인 것인 리튬 이차 전지.

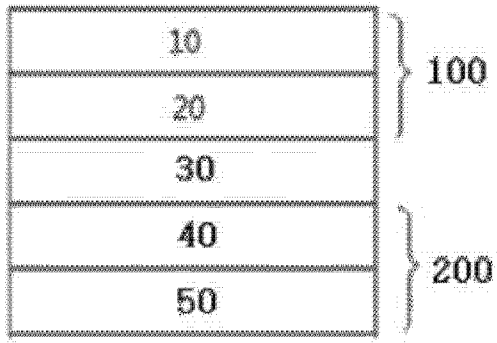
[청구항 10]

청구항 7에 있어서,

상기 양극 집전체층의 두께는  $1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이며,

상기 양극 활물질층의 두께는  $5\mu\text{m}$  이상  $500\mu\text{m}$  이하인 것인 리튬 이차 전지.

[도 1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2024/096555**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/587(2010.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 음극(anode), 탄소계 활물질(carbon based active material), 인조 흑연(artificial graphite), 초기 용량(initial capacity), NP 비(NP ratio)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0050507 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2017 (2017-05-11) See claims 1 and 5; and paragraphs [0005], [0017]-[0019], [0022]-[0025], [0036] and [0037].	1-10
Y	KR 10-2016-0084600 A (LG CHEM, LTD.) 14 July 2016 (2016-07-14) See claims 1 and 4-6; and paragraphs [0024], [0026] and [0048]-[0050].	1-10
Y	KR 10-2020-0072184 A (LG CHEM, LTD.) 22 June 2020 (2020-06-22) See claims 1, 4 and 5.	3,5
A	JP 05-290844 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 05 November 1993 (1993-11-05) See claims 1 and 2.	1-10
A	KR 10-2022-0157095 A (TECH UNIVERSITY OF KOREA INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 29 November 2022 (2022-11-29) See abstract; and claims 1-14.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>10 March 2025</b>		Date of mailing of the international search report <b>10 March 2025</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2024/096555**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0050507	A	11 May 2017	None			
KR	10-2016-0084600	A	14 July 2016	KR	10-1746272	B1	12 June 2017
KR	10-2020-0072184	A	22 June 2020	CN	112470308	A	09 March 2021
				CN	112470308	B	30 August 2024
				EP	3800709	A1	07 April 2021
				EP	3800709	A4	03 November 2021
				JP	2021-531619	A	18 November 2021
				JP	7118235	B2	15 August 2022
				KR	10-2647045	B1	14 March 2024
				US	2021-0288312	A1	16 September 2021
				WO	2020-122459	A1	18 June 2020
JP	05-290844	A	05 November 1993	JP	3059820	B2	04 July 2000
KR	10-2022-0157095	A	29 November 2022	KR	10-2620768	B1	04 January 2024
				WO	2022-244918	A1	24 November 2022

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/587(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 음극(anode), 탄소계 활물질(carbon based active material), 인조 흑연(artificial graphite), 초기 용량(initial capacity), NP 비(NP ratio)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0050507 A (주식회사 엔지화학) 2017.05.11 청구항 1, 5; 단락 [0005], [0017]-[0019], [0022]-[0025], [0036], [0037]	1-10
Y	KR 10-2016-0084600 A (주식회사 엔지화학) 2016.07.14 청구항 1, 4-6; 단락 [0024], [0026], [0048]-[0050]	1-10
Y	KR 10-2020-0072184 A (주식회사 엔지화학) 2020.06.22 청구항 1, 4, 5	3,5
A	JP 05-290844 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 1993.11.05 청구항 1, 2	1-10
A	KR 10-2022-0157095 A (한국공학대학교산학협력단) 2022.11.29 요약; 청구항 1-14	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2025년03월10일(10.03.2025)	2025년03월10일(10.03.2025)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0050507 A	2017/05/11	없음	
KR 10-2016-0084600 A	2016/07/14	KR 10-1746272 B1	2017/06/12
KR 10-2020-0072184 A	2020/06/22	CN 112470308 A	2021/03/09
		CN 112470308 B	2024/08/30
		EP 3800709 A1	2021/04/07
		EP 3800709 A4	2021/11/03
		JP 2021-531619 A	2021/11/18
		JP 7118235 B2	2022/08/15
		KR 10-2647045 B1	2024/03/14
		US 2021-0288312 A1	2021/09/16
		WO 2020-122459 A1	2020/06/18
JP 05-290844 A	1993/11/05	JP 3059820 B2	2000/07/04
KR 10-2022-0157095 A	2022/11/29	KR 10-2620768 B1	2024/01/04
		WO 2022-244918 A1	2022/11/24